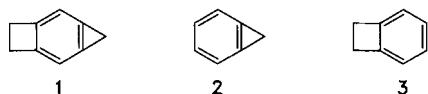


Struktur, Deformationselektronendichte, Photoelektronenspektrum und Reaktivität von 3,4-Dihydro-1*H*-cyclobuta[a]cyclopropa[d]benzol**

Von Dieter Bläser, Roland Boese*, Waldemar A. Brett, Paul Rademacher, Harald Schwager, Amnon Stanger und K. Peter C. Vollhardt*

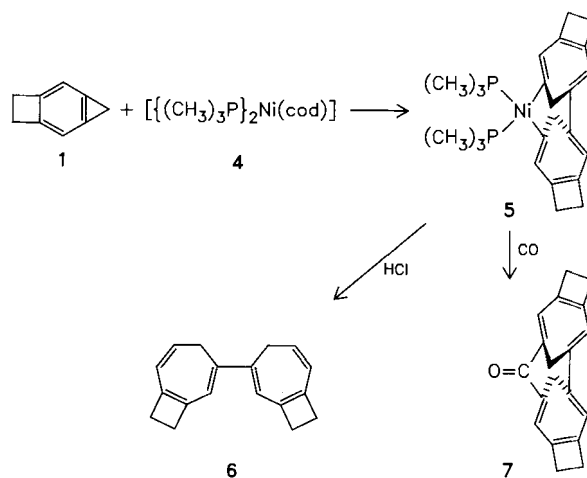
Die Titelverbindung **1**^[1] ist eine der höchstgespannten anellierten Benzolverbindungen^[2]. Einfache Resonanzvorstellungen legen nahe, daß der Doppelbindungscharakter^[3] an den Verknüpfungsstellen der Ringe höher als an den entsprechenden Stellen von 1*H*-Cyclopropabenzol **2** und 1,2-Dihydrocyclobutabenzol **3** sein sollte. Daraus folgt auch eine erhöhte Neigung zur Ringöffnung.



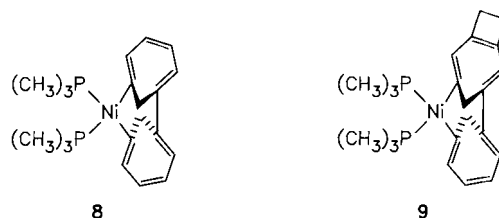
MNDO-Rechnungen^[4] zeigen dagegen, daß die Energien der Grenzorbitale und die Koeffizienten an den Verknüpfungsstellen („anellierten Bindungen“) in **1** sich nicht besonders von denen der Modellspezies **2** und **3** unterscheiden. Dies weist darauf hin, daß eine grenzorbital-kontrollierte Reaktion mit einem Übergangsmetall nicht so schnell wie erwartet erfolgen sollte. Eine theoretische Abschätzung der Enthalpien der Hydrierung der jeweiligen Doppelbindungen an den Verknüpfungsstellen ergibt: –48.6 (**2**), –22.3 (**3**) und –51.9 (Cyclopropenbindung in **1**) kcal mol^{–1}^[4c]. Somit ist die Cyclopropenbindung von **1** wie erwartet thermodynamisch reaktiver als die Cyclobutenbindung von **1**, jedoch überraschenderweise nicht reaktiver als die Cyclopropenbindung von **2**.

Erste Versuche zeigten, daß **3** von (η⁴-1,5-Cyclooctadien) [bis(trimethylphosphan)]nickel **4** (THF, 20 bis 60°C, 3 d) nicht angegriffen wird; die einzigen neuen Produkte sind metallisches Nickel und Ni[P(CH₃)₃]₄. Im Gegensatz dazu ergab die Zugabe von **1** (2 Äquiv.) zu **4** (Pentan, –78 bis 20°C, 3 h)^[5] den äußerst luftempfindlichen Metallacyclus **5** (79%)^[6] – eine Reaktion, die völlig analog zu der von **2** erfolgt^[5a, f]. **5** wird in Analogie zum Metallacyclus **8**^[5a] eine *anti*-Konformation zugeordnet. Die Konformation von **8**, das aus **2** entsteht^[5a], ist durch eine Röntgenstrukturanalyse^[5f] belegt. Wie **8**^[5a, f] kann **5** durch HCl hydrolysiert werden, und zwar zu **6**. Umsetzung mit CO führt zu **7**^[7].

Die Resultate von Konkurrenzversuchen (**1** : **2** : **4** = 8 : 8 : 1, Pentan in präparativen Ansätzen, [D₈]THF in Ansätzen zur ¹H-NMR-Analyse, jeweils bis zu 30% oder 100% Umsatz durchgeführt) sind mit Voraussagen aufgrund simpler Resonanzvorstellungen völlig unvereinbar, stimmen



aber erfreulicherweise mit denen der obigen Berechnungen überein: Es bilden sich nämlich die drei möglichen Kuppelungsprodukte **5**, **8** und **9**. Darüber hinaus erwies sich **2** als die etwas reaktivere Verbindung (bei allen Versuchen: **5** : **8** : **9** = 1 : 4 : 4)! Unter der Annahme, daß das Verhältnis der Reaktivität von **1** und **2** in den beiden aufeinanderfolgenden (vermutlich η²-)^[5c, 8] Metallkomplexierungsschritten gleich bleibt, kann man seinen Wert zu ≈ 1 : 2 abschätzen.



Die Umsetzungen der Substrate **1** und **2** mit **4** wurden mit oder ohne Zugabe externer Liganden kinetisch untersucht. Die Befunde lassen sich ausgezeichnet mit einem direkten (wahrscheinlich HOMO-kontrollierten)^[4b] Angriff des jeweiligen Arens auf **4** (oder sein η²-Cyclooctadieniso-mer mit einer freien Koordinationsstelle) und anschließender Abspaltung des 1,5-Cyclooctadiens erklären. Dieser Schritt wird bei niedrigen Konzentrationen des Arens stark, bei hohen weniger stark verzögert. In der Hoffnung auf ein besseres Verständnis der unerwartet niedrigen Reaktivität von **1** wurde zum Vergleich mit den Strukturen von **2**^[9a] und **3**^[9b] eine Röntgenstrukturanalyse bei 100 K durchgeführt (Abb. 1)^[10].

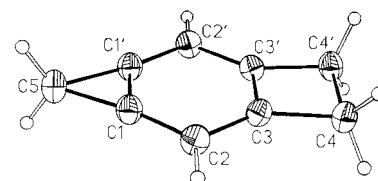


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** [10] im Kristall; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Abstände [Å] und Winkel [°] (maximale Standardabweichungen 0.001 Å bzw. 0.1°), Abstände nach einer Librationskorrektur [11] in Klammern: C1–C2 1.385 (1.388), C2–C3 1.405 (1.407), C3–C4 1.522 (1.524), C1–C5 1.508 (1.510), C1–C1' 1.349 (1.353), C3–C3' 1.402 (1.406), C4–C4' 1.579 (1.583); C1–C2–C3 109.2, C1'–C1–C2 170.2, C1–C5–C1' 53.2, C2–C3–C4 142.2, C3–C4–C4' 86.7, C1'–C1–C2 126.3, C5–C1–C1' 63.4, C2–C3–C3' 124.4, C3'–C3–C4 93.3.

In **1** sind die Bindungen des Cyclopropenringes 0.015–0.022 Å länger als in **2** und die Bindungen des Cyclobutenringes 0.003–0.020 Å länger als in **3**^[12]. Der größte Unterschied der Bindungslängen von **1** und **2** betrifft die Bin-

[*] Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser

Institut für Anorganische Chemie der Universität – GH
Universitätsstraße 3–5, D-4300 Essen 1

Prof. Dr. P. Rademacher, Dipl.-Chem. W. A. Brett

Institut für Organische Chemie der Universität – GH Essen

Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. H. Schwager, Dr. A. Stanger

Department of Chemistry, University of California at Berkeley,

and the Materials and Chemical Sciences Division,

Lawrence Berkeley Laboratory

Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Direktor des Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Material Sciences Division of the U.S. Department of Energy (Contract Nr. DE-AC03-76 SF 00098) und von den National Institutes of Health (CA 20713) gefördert. H. S. dankt für ein Otto-Hahn-Stipendium und ein Stipendium des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung (Mülheim a. d. Ruhr 1986–1987); A. S. dankt für ein Dr.-Chaim-Weizmann-Stipendium (1985–1987).

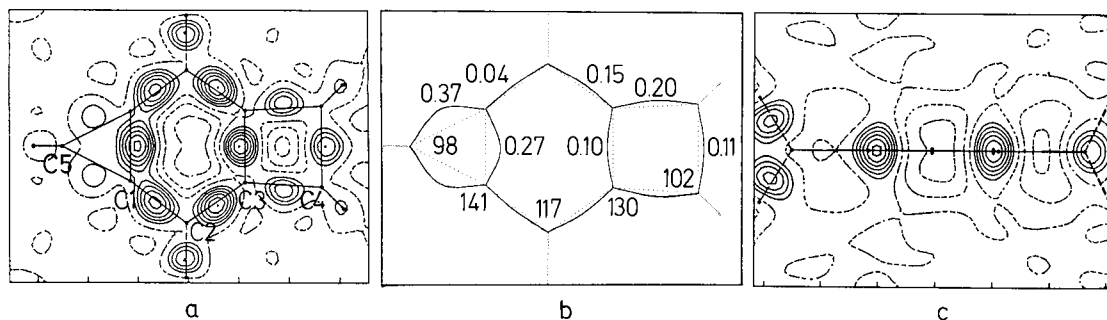


Abb. 2. a) X-X-Deformationselektronendichten in der Molekülebene von **1**. Durchgezogene Linien: positive Werte und Null, Abstand $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$; gestrichelte Linien: negative Werte, Abstand $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. b) Verschiebung der Elektronendichtemaxima (Dezimalzahlen in Å) von den Kern-Kern-Verbindungslineien (gepunktet); die durchgezogenen Linien führen jeweils von Kern zu Kern über das Elektronendichtemaximum. Die eingetragenen Winkel (ganze Zahlen in °) sind auf die geraden Verbindungslineien Elektronendichtemaximum-Kern-Elektronendichtemaximum bezogen. Geschätzte Standardabweichungen 0.02 \AA bzw. 1° . c) X-X-Deformationselektronendichten senkrecht zur Molekülebene in der C_2 -Achse des Moleküls (Blick auf die Kante: links Cyclopropen-, rechts Cyclobutenenteil). Sonstige Angaben wie zu Abb. 2a.

dungen C1-C2 und C1'-C2' (0.022 \AA). Die entsprechenden Winkel an C2 und C2' sind mit 109.2° extrem klein; die Abweichung vom Idealwinkel entspricht der Summe der Abweichungen in **2** (4.0°) und in **3** (6.8°). Damit bewirkt die doppelte Anellierung in **1** eine additive Verkleinerung der Winkel an C-2 und C-2' und generell eine Verlängerung der Bindungen im Benzolring (jeweils bezogen auf **2** und **3**). Die Gründe für diese Veränderungen können aus den Differenz-Elektronendichtekarten abgelesen werden (Abb. 2a).

In Einklang mit der Annahme, daß die Verschiebung der Elektronendichtemaxima von den direkten Kern-Kern-Verbindungslineien ein Maß für die Spannung ist, schiebt der Cyclopropenring die Elektronendichte stärker in das π -System (0.27 \AA) als der Cyclobutenring (0.10 \AA) (Abb. 2b). Als Folge dieses Effekts sind die Elektronendichtemaxima an den Bindungen C1-C2 und C2-C3 nach außen verschoben. Diese Verschiebung ist an C1-C2 kleiner (0.04 \AA) als an C2-C3 (0.15 \AA). Das Ausmaß der Verschiebungen wird auch an den Winkeln deutlich, wenn man diese jeweils auf die Elektronendichtemaxima bezieht (Abb. 2b). Im Cyclopropen beträgt dieser „Außenwinkel“ („Bindungswegwinkel“) 98 statt 53.2° ; für den „Außenwinkel“ C5-C1-C2 lassen sich 141 statt 170.2° und für den „Außenwinkel“ C2-C3-C4 130 statt 142.2° berechnen. Auch der kleinste Winkel im Benzolring ist von 109.2 auf 117° aufgeweitet.

Die X-X-Deformationselektronendichtekarte senkrecht zur Molekülebene in der C_2 -Achse zeigt, daß ein π -Anteil vorhanden ist. Dies geht aus der elliptischen Form der Elektronendichten in den Bindungen C1-C1' (Mitte links) und C3-C3' (Mitte rechts) hervor. In der Einfachbindung C4-C4' im Cyclobutenring ist die Elektronendichte radial verteilt (Abb. 2c). Der durch doppelte Anellierung erzeugten Spannung weicht das System **1** durch Expansion aus; so wird eine noch stärkere Verschiebung der Elektronendichtemaxima aus den Kern-Kern-Verbindungslineien vermieden.

Die ungewöhnliche Struktur von **1** spiegelt sich auch im Photoelektronenspektrum wider^[13]. Die beiden ersten Ionisationsbanden zeigen für **1** eine deutlich stärkere Aufspaltung (0.84 eV) der beim Benzol entarteten MOs π_2 und π_3 an, als für **2** (0.66 eV) und **3** (0.54 eV) gefunden wurden^[14]. Wesentlicher ist der Mittelwert von 8.72 eV , der anders als bei 1,2,4,5-Tetrahydrodicyclobuta[*a,d*]benzol^[15] um ca. 0.1 eV niedriger liegt, als bei einem einfachen additiven Effekt der beiden anellierten Ringe anzunehmen wäre (C_6H_6 9.25 eV , **2** 9.15 eV , **3** 8.93 eV). Dies ist in Einklang mit der beobachteten Expansion des aromatischen Ringes. Ab-initio-

Berechnungen^[16] deuten auf einen stabilisierenden Effekt dieser Deformation hin; die Summe der Bildungswärmen von Benzol und **1** liegt danach niedriger als die von **2** und **3**.

Eingegangen am 20. Juli,
veränderte Fassung am 31. Oktober 1988 [Z 2873/2874]

CAS-Registry-Nummern:

1: 57867-58-0 / **4**: 101077-61-6 / **5**: 118399-82-9.

- [1] a) C. J. Saward, K. P. C. Vollhardt, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4539; b) D. Davalian, P. J. Garratt, W. Koller, M. M. Mansuri, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4183.
- [2] a) A. Greenberg, J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978; b) K. P. C. Vollhardt, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1645; c) B. Halton, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 349; d) W. E. Billups, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 245; e) R. P. Thummel, *Isr. J. Chem.* 22 (1982) 11; f) W. E. Billups, W. A. Rodin, M. M. Haley, *Tetrahedron* 44 (1988) 1305.
- [3] a) P. C. Hiberty, G. Ohanessian, F. Delbecq, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3095; b) A. Stanger, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4889.
- [4] a) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907; b) Y. Apeloig, D. Arad, *ibid.* 108 (1986) 3241; c) diese Daten stimmen gut mit den Spannungsenergien überein, die über die ab-initio-Berechnungen erhalten wurden [16].
- [5] a) R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 367; b) R. Neidlein, A. Rufinška, H. Schwager, G. Wilke, *ibid.* 98 (1986) 643 bzw. 25 (1986) 640; c) H. Schwager, C. Krüger, R. Neidlein, G. Wilke, *ibid.* 99 (1987) 72 bzw. 26 (1987) 65; d) H. Schwager, R. Bann, G. Wilke, *ibid.* 99 (1987) 73 bzw. 26 (1987) 67; e) C. Krüger, K. Laakmann, G. Schroth, H. Schwager, G. Wilke, *Chem. Ber.* 120 (1987) 471; f) H. Schwager, *Dissertation*, Universität Bochum 1986.
- [6] **5**: Orange-braune Kristalle, $F_p > 100^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2952, 2902, 2821, 1483, 1459, 1429, 1414, 1378, 1345, 1299, 1255, 1237, 1226, 1183, 1166, 1116, 1067, 1049, 902, 780, 714, 662, 645, 614 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 6.18$ (d, $^4J(\text{H},\text{P}) = 3.6 \text{ Hz}$, 2H), 5.85 (s, 2H), 2.90 (br. d, $^2J(\text{H},\text{H}') = 8.8 \text{ Hz}$, 2H), 2.86–2.56 (m, 8H), 1.33 (dd, $^2J(\text{H},\text{H}') = 8.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H},\text{P}) = 3.9 \text{ Hz}$, 2H), 1.26 (d, $^2J(\text{H},\text{P}) = 7 \text{ Hz}$, 18H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 169.4, 144.1, 137.6, 129.4, 125.6, 115.9, 53.5, 30.3, 29.1, 16.7$; $^{31}\text{P-NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 25°C): $\delta = -17.9$; MS (EI): m/z 234 (4%), 117 (4), 76 (71), 57 (100). – **6**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 6.45$ (s, 2H), 6.17 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H), 5.17 (dt, $J = 8.7, 15.2 \text{ Hz}$, 2H), 2.85 (m, 8H), 2.03 (d, $J = 15.2 \text{ Hz}$, 4H). – **7** (stereochemische Zuordnung nicht gesichert): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 6.50$ (s, 2H), 6.42 (s, 2H), 2.94 (AA'BB'm, 8H), 2.92 (d, $J = 11.1 \text{ Hz}$, 2H), 1.52 (d, $J = 11.1 \text{ Hz}$, 2H). – **9**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C , erhalten als Differenzspektrum aus der Mischung von **5**, **8** und **9**): $\delta = 6.33$ (dd, $J = 6 \text{ Hz}$, 10 Hz, 1H), 6.22 (m, 2H), 6.08 (dd, $J = 6 \text{ Hz}$, 11 Hz, 1H), 5.96 (d, $J = 6 \text{ Hz}$, 1H), 5.93 (br. s, 1H), 2.93 (br. d, $J = 9 \text{ Hz}$, 1H), 2.84 (m, 3H), 2.64 (m, 2H), 1.32 (br. d, $J = 9 \text{ Hz}$, 1H), 1.25 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 18H), 0.94 (dd, $J = 3 \text{ Hz}$, 9 Hz, 1H); $^{31}\text{P-NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = -17.8$.
- [7] Die unerwartete [5a, f] Bis(cycloheptatrien)struktur von **7** ist vermutlich eine Konsequenz der Cyclobutaanellierung: a) F.-G. Klärner, E. K. G. Schmidt, M. A. Abdel Rahman, *Angew. Chem.* 94 (1982) 136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 138; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 331; b) F.-G. Klärner, E. K. G. Schmidt, M. A. Abdel Rahman, H. Kollmar, *ibid.*

- 94 (1982) 137 bzw. 21 (1982) 139; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 338; c) R. P. Thummel, P. Chayangkoon, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 596.
- [8] a) E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* 39 (1986) 237; b) S. D. Chappell, D. J. Cole-Hamilton, *Polyhedron* 1 (1982) 739.
- [9] a) R. Neidlein, D. Christen, V. Poignee, R. Boese, D. Bläser, A. Gieren, C. Ruiz-Perez, T. Hübner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 294; b) R. Boese, D. Bläser, *ibid.* 100 (1988) 293 bzw. 27 (1988) 304.
- [10] Kristallgröße $0.52 \times 0.48 \times 0.43 \text{ mm}^3$, monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 7.626(1)$, $b = 8.566(1)$, $c = 10.193(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.28(1)^\circ$, $V = 624.6(2) \text{ \AA}^3$, 100 K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\rho_{\text{ber}} = 1.24 \text{ g cm}^{-3}$, Meßdaten $\pm h \pm k \pm l$ bis 60° , $\pm h \pm k + l$ bis 90° , 3055 unabhängige Reflexe, 1941 beobachtete Reflexe, 59 Parameter, Extinktionskorrektur, $R = 0.037$, $R_w = 0.044$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0005 F^2$, für Hochwinkelverfeinerungen ($60^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$) C-H-Abstände expandiert auf 1.08 \AA und sowohl Atompositionen als auch Temperaturfaktoren der H-Atome auf den Werten der vorhergehenden Verfeinerung festgehalten, 1111 beobachtete Reflexe, 42 Parameter, $R = 0.047$, $R_w = 0.045$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0005 F^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53476, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 63.
- [12] Für 1–3 wurden die unkorrigierten Daten zum Vergleich herangezogen [5].
- [13] Gemessen bei 23°C auf einem Leybold-Heraeus-UPG-200-Spektrometer mit He(I)-Strahlung (21.21 eV). MNDO-Berechnungen ermöglichten die folgenden Zuordnungen: 8.30 (π_3), 9.14 (π_2), 10.01 (ω_A -Cyclopropenring), 10.84 (σ), 11.45 eV (π_1).
- [14] F. Brogli, E. Giovannini, E. Heilbronner, R. Schurter, *Chem. Ber.* 106 (1973) 961.
- [15] C. Santiago, R. W. Gandour, K. N. Houk, W. Nutakul, W. E. Cravey, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3730.
- [16] Y. Apeloig, *Proc. NATO Adv. Workshop on Stress and Strain*, Ratzeburg 1988, im Druck.

2,4,6-Triisopropylphenylkupfer, ein neues vierkerniges Organokupferaggregat mit unsymmetrisch verbrückenden, σ - π -gebundenen Arylliganden**

Von Dominique Nobel, Gerard van Koten* und Anthony L. Spek

In der organischen Synthese kennt man viele Reaktionen, bei denen Organokupferreagentien verwendet werden oder in denen Organokupferspezies wichtige Intermediate sind; typische Beispiele sind die Ullmann- und Castro-Reaktionen^[1]. Über die Struktur von Organokupferverbindungen ist jedoch wegen der hohen Reaktivität sowie der Schwierigkeiten bei der Herstellung reiner Verbindungen und der Züchtung von Einkristallen wenig bekannt^[2]. Bereits früher konnte gezeigt werden^[2], daß die Einführung von Substituenten mit Ligandeneigenschaften in die *ortho*-Position(en) von Arylsystemen zu stabilen, wohldefinierten Arylkupferkomplexen führt. Eine ähnlich stabilisierende Wirkung haben sterisch anspruchsvolle Gruppen in der Nähe der Metall-Kohlenstoff-Bindung; Beispiele hierfür sind das pentamere Mesitylkupfer 1^[3], in dem Mesitylliganden an Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen beteiligt sind, und das monomere 2,4,6-Triphenylphenylkupfer 2^[4], das einen Zweizentren-Zweielektronen- σ -gebundenen Arylliganden enthält.

[2,4,6-Me₃C₆H₂Cu]₅ 1 2,4,6-Ph₃C₆H₂Cu 2

[*] Prof. Dr. G. van Koten, Dr. D. Nobel
Department of Metal-mediated Synthesis, University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
Dr. A. L. Spek
Department of Crystal and Structural Chemistry,
University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde von der E. E. C. und der SON/NWO gefördert.

Wir berichten nun über die Synthese, Charakterisierung und Reaktivität der Organokupferverbindung 2,4,6-Triisopropylphenylkupfer 3, deren Struktur durch unsymmetrisch verbrückende 2,4,6-Triisopropylphenylliganden charakterisiert ist; diese Art der Bindung kann als das bisher fehlende Bindeglied zwischen den Bindungsformen der beiden Extreme 1 und 2 betrachtet werden.

[2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂Cu]₄ 3

Verbindung 3 ist bequem aus 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂Li und CuBr in Ether bei 243 K zugänglich und kann als blaßgelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden. Kristalle von 3 sind thermisch stabil (Zers. 215°C) und lösen sich leicht in aprotischen organischen Lösungsmitteln, sogar in Pentan. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben für 3 ein konzentrationsunabhängiges Molekulargewicht von 613, während für ein monomeres 3 $M = 266.9$ zu erwarten wäre. Dieses Ergebnis entspricht einem Assoziationsgrad von ca. 2.3 und weist auf das Vorliegen aggregierter Spezies in Lösung hin. Das ¹H-NMR-Spektrum von 3 ([D₈]Toluol, 200 MHz) zeigt bei 198 K zwei Signalgruppen gleicher Intensität für die *ortho*-Isopropylgruppen: $\delta = 4.47$ und 3.50 (CH) sowie 1.79 und 1.04 (CH₃). Das ¹³C-NMR-Spektrum bei 198 K (50.32 MHz) zeigt neben den Signalen für die beiden verschiedenen *ortho*-Isopropyl- und für den *para*-Isopropylsubstituenten sechs getrennte Signale für die Kohlenstoffatome des aromatischen Rings. Diese ¹H- und ¹³C-NMR-Daten belegen, daß die Struktur von 3 – trotz Äquivalenz der Arylliganden – eine besondere Asymmetrie beinhalten muß. Erhöht man die Temperatur der Lösung, ergeben sich Änderungen im Spektrum, die mit dem Auftreten intermolekularer Austauschprozesse vereinbar sind. So findet man im ¹H-NMR-Spektrum zunächst bei 273 K Koaleszenz der Signale der *ortho*-Isopropylgruppen und dann bei 293 K zwei breite Signale bei $\delta = 3.88$ (CH) und 1.29 (CH₃).

Die Röntgenstrukturanalyse^[5] (Abb. 1a) ergab, daß 3 im Kristall als vierkerniges Aggregat (kristallographische Punktgruppe $\bar{4}$) vorliegt, das eine leicht verzerrte, quadratisch-planare Cu₄-Anordnung enthält (charakterisiert

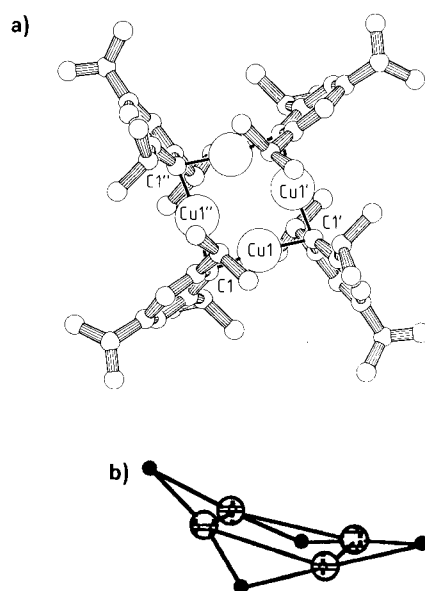


Abb. 1. a) Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Cu1–Cu1' 2.445(1), Cu1–C1 1.958(7), Cu1'–C1 2.018(7); Cu1'–Cu1–Cu1' 89.86(3), C1–Cu1–C1' 169.8(3). b) Schematische Darstellung des gewellten Cu₄C₄-Rings in 3.